

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-297832

(P2003-297832A)

(43)公開日 平成15年10月17日(2003.10.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 L	21/3205	H 0 1 L	A 5 F 0 3 3
	21/314	21/316	M 5 F 0 5 8
	21/316	21/88	K
	21/768	21/90	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願2002-93649(P2002-93649)	(71)出願人 000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22)出願日	平成14年3月29日(2002.3.29)	(71)出願人 000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(72)発明者 塩田 淳 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内
		(74)代理人 100085224 弁理士 白井 重隆
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅ダマシン構造の製造方法および銅ダマシン構造

(57)【要約】

【課題】 銅拡散防止用絶縁層と配線層、ビア層に用いられる無機絶縁層間の力学特性のミスマッチを解消し、ダマシン形成におけるC M P工程やヒートサイクル時に生じる剥離、亀裂発生などの問題点を解決する銅ダマシン構造体を提供する。

【解決手段】 銅ダマシン構造の製造において、無機系絶縁膜上に設けた、銅およびバリアメタル層もしくはいずれか一方を化学的機械的研磨する際に、無機系絶縁膜上にB、Al、Ga、In、Ti、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Zn、Cd、P、As、Sb、BiおよびCeより選ばれる少なくとも一種類の金属の酸化物層を存在させるか、あるいは、無機系絶縁膜上に該無機系絶縁膜よりも高い密度の酸化ケイ素層を存在させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅ダマシン構造の製造において、無機系絶縁膜上に設けた、銅およびバリアメタル層もしくはいずれか一方を化学的機械的研磨する際に、無機系絶縁膜上にB、Al、Ga、In、Ti、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Zn、Cd、P、As、Sb、BiおよびCeより選ばれる少なくとも一種類の金属の酸化物層を存在させることを特徴とする銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項2】 金属の酸化物層が、B、Al、Ga、In、Ti、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Zn、Cd、P、As、Sb、BiおよびCeより選ばれる少なくとも一種類の金属の酸化物の前駆体の溶液を無機系絶縁膜上に塗布し、加熱して形成されるものである請求項1記載の銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項3】 無機系絶縁膜が比誘電率1.5～3.2のシロキサン系絶縁膜である請求項1または2記載の銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項4】 比誘電率1.5～3.2のシロキサン系絶縁膜が炭化水素基を有する請求項3記載の銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項5】 銅ダマシン構造の製造において、無機系絶縁膜上に設けた、銅およびバリアメタル層もしくはいずれか一方を化学的機械的研磨する際に、無機系絶縁膜上に該無機系絶縁膜よりも高い密度の酸化ケイ素層を存在させることを特徴とする銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項6】 無機系絶縁膜が比誘電率1.5～3.2のシロキサン系絶縁膜である請求項5の銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項7】 比誘電率1.5～3.2のシロキサン系絶縁膜が炭化水素基を有する請求項6記載の銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の方法により形成された銅ダマシン構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置の配線形成に関し、詳しくは、半導体の銅配線形成に好適な銅ダマシン構造の製造方法およびこれにより得られる銅ダマシン構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置の微細化にともない、配線材料を従来のアルミから銅へ転換する動きが進展している。銅を配線材料として用いる場合、ダマシン法が用いられることが多く、その中でもビア配線とトレンチ配線を同時に形成できるデュアルダマシン法は、半導体装置の製造コストを低減できるので好ましい手法と見られている。現在、シリカを絶縁膜とする配線構造において、このデュアルダマシン法によって形成される銅配線技術

が一般に普及しつつある。そして、半導体装置のさらなる微細化要求において、配線材料ばかりでなく、絶縁材料を現行のシリカ（比誘電率4）からより低誘電な材料へ切り替える検討も活発化している。このような低誘電材料としては、CVD法炭素含有シリカ膜、塗布型有機絶縁膜、塗布型シロキサン系膜などが挙げられる。特に、比誘電率が2.5以下のUltra-low-kと呼ばれる低誘電率材料は、材料の密度が1.3g/cm³もしくはそれ以下であり、力学的強度も従来のシリカと比較して格段に弱くなっている。例えば、弾性率は、シリカが72GPaであるのに対して低誘電率材料は一般的に15GPa以下である。このような機械的強度の弱い材料を積層し、ダマシン構造を形成する上で最も過酷なプロセスは、化学的機械的研磨（CMP）工程である。特に、ダマシン構造では、異種材料間の界面が多く存在する。この内で、低誘電率材料が有する界面は、銅拡散防止用絶縁層と低誘電材料、銅拡散防止用導電層と低誘電材料などである（図1参照）。これら低誘電材料と接する材料の多くは、低誘電材料と全く異なる力学的、熱的性質を有している。特に、バリアメタルは、その成膜後に数百MPaの大きな圧縮応力を生ずる。特に、PVD法では、トレンチ、ビアの側壁と比較して絶縁層上面にバリアメタルが沈積し、絶縁層上面とバリアメタルの界面には大きな応力が集中している。絶縁層とバリアメタルとの密着性が不十分であると、例えば、CMP工程において、界面における応力集中が軋轍を生み剥離や亀裂発生などの問題を引き起す。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題を解決するために、新たな銅ダマシン形成用積層体構造を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、配線およびビア層を形成する無機系絶縁膜の上層に、金属酸化層、あるいは、該無機系絶縁膜よりも高い密度の酸化ケイ素層、を形成しバリアメタル層との間に配することで無機系絶縁膜とバリアメタル層との接着力を改善した銅ダマシン形成用積層体構造を提供するものである。さらには、この銅ダマシン形成用積層体構造により、銅およびバリアメタルのCMP工程におけるバリアメタルと無機絶縁層間の剥がれ、亀裂を防止し、銅ダマシン配線形成工程の収率を向上させることができる。

【0005】無機系絶縁膜層

本発明における無機系絶縁膜（図1参照）は、比誘電率1.5～3.2のポリシロキサン系絶縁膜であり、炭化水素基を有することが好ましい。無機系絶縁膜はCVD法で形成することができるが、ポリシロキサンおよび有機溶剤からなる塗布液を用いて形成することが好ましい。ここで、ポリシロキサンとしては、（A）下記一般式（1）で表される化合物（以下、「化合物（1）」）と

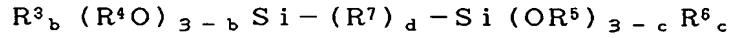
いう)、下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」という)および下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物(3)」という)の群か



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機



(式中、R²は1価の有機基を示す。)



..... (3)

[式中、R³～R⁶は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、bおよびcは同一または異なり、0～2の数を示し、R⁷は酸素原子、フェニレン基または-(CH₂)_n-で表される基(ここで、nは1～6の整数である)、dは0または1を示す。]

【0006】化合物(1)；上記一般式(1)において、RおよびR¹の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、Rは1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐してもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0007】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-i so-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-i so-プロポキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0008】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i so-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-i so-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラ

ら選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解し、縮合した加水分解縮合物を挙げることができる。

..... (1)

基、R¹は1価の有機基、aは1～2の整数を示す。)

..... (2)

ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-i so-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-i so-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-i so-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-i so-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-i so-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-i so-プロポキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニ

ン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブトキシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジ-エトキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-isoo-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-ブトキシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；を挙げることができる。

【0010】好ましくは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*s o-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0011】化合物(2)；上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-ブロポキシシラン、テトラ-*i*s o -ブロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシラン、テトラ-*s*ec -ブトキシシラン、テトラ-*t*er*t*-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0012】化合物(3)；上記一般式(3)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(3)のうち、R⁷が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントフェノキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントエトキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントエトキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントフェノキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントフェノキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン。

ロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0013】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3-ジメチルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0014】また、一般式(3)において、dが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-メチルジシランなどを、好

ルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシランなどを挙げることができる。

【0015】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、好

ましい例として挙げることができる。

【0016】さらに、一般式(3)において、R⁷が-(CH₂)_n-で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-s ec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-s ec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-s ec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-s ec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-s ec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-s ec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-s ec-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタン

ン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-s ec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-s ec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-s ec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げができる。

【0017】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-s ec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-s ec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなど好ましい例として挙げができる。これらは、1種あるいは2種以上同時に使用してもよい。

【0018】化合物(1)～(3)の加水分解縮合物の分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、500～300,000、好ましくは、700～200,000、さらに好ましくは1,000～100,000程度である。

【0019】また、化合物(1)～(3)の各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(3)が化合物(1)、化合物(2)および化合物(3)の総量に

対して5~60重量%、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは5~40重量%であり、かつ【化合物(1)の重量】<【化合物(2)の重量】であることが望ましい。完全加水分解縮合物に換算した各成分の割合で、化合物(3)が化合物(1)~化合物(3)の総量の5重量%未満では、得られる塗膜の機械的強度が低下し、一方、60重量%を超えると、吸水性が高くなり電気的特性が低下する。また、化合物(1)の重量が化合物(2)の重量以上であると、得られる塗膜の強度が劣る。なお、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)~(3)のSiOR基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。

【0020】本発明において、無機系絶縁膜層は、上記シラン化合物の加水分解、縮合物を有機溶媒に溶解した塗布液を塗布し、加熱することにより形成することが好ましい。有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。有機溶剤のなかではアルコール系溶媒が好ましい。このような塗布液の塗布方法としては、スピントート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。形成する塗膜の厚さは、通常、0.2~20μmである。

【0021】この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。また、上記の(A)成分の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。このようにして得られるシリカまたはシロキサン系膜は、比誘電率が1.5~3.2、好ましくは1.5~3.0、さらに好ましくは1.8~2.8、膜密度が、通常、0.35~1.2g/cm³、好ましくは0.4~1.1g/cm³、さらに好ましくは0.5~1.0g/cm³である。膜密度が0.35g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm³を超えると低比誘電率が得られない。本発明において、無機系絶縁膜としては上記のシラン化合物をCVD法により蒸着する膜も使用することができる。

【0022】金属酸化物膜

本発明では、前記無機系絶縁膜の上に、B, Al, Ga, In, Ti, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Zn, Cd, P, As, Sb, BiおよびCeより選ばれる少なくとも一種類を構成元素とする金属酸化物膜または無機系絶縁膜より密度が高い酸化ケイ素化合物膜（以下、こ

れらをあわせて「金属酸化物膜」という）を形成することが特徴である（図1参照）。

【0023】本発明における金属酸化物膜は、上記金属元素の金属アルコキシドの（部分）加水分解縮合物を有機溶剤に溶解した塗布液を塗布し、加熱することにより形成することが好ましい。この出発物質の金属アルコキシドとしては、アルコキシシランであることが好ましい。アルコキシシランとしては、無機系絶縁膜を形成するため用いるシラン化合物と同様のものを挙げることができる。有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。有機溶剤のなかでは、アルコール系溶媒が好ましい。本発明において金属酸化物膜は、通常、金属アルコキシドの（部分）加水分解縮合物を塗布焼成して得られるが、塗布膜を硬化、不溶化させるための手段として、塗布液系内に潜在型酸発生剤を含有し、成膜工程における硬化反応を促進させることもできる。このような目的で使用される酸発生剤として潜在性熱酸発生剤、潜在性光酸発生剤を挙げができる。上述の潜在性熱酸発生剤は、通常、50~450°C、好ましくは200~350°Cに加熱することにより酸を発生する化合物であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩が用いられ、潜在性光酸発生剤は、通常、1~100mJ、好ましくは10~50mJの紫外光照射により酸を発生する化合物である。金属アルコキシドの（部分）加水分解縮合物を主成分する塗布液の塗膜の焼成温度は80°C~450の温度が好ましい。焼成雰囲気は、通常、常圧窒素下もしくは真空中で焼成される。成膜後の膜は、1nm~500nmの範囲であるが、通常、10nm~200nmの範囲で使用される。

【0024】銅ダマシン構造の形成方法

本発明の銅ダマシンの形成方法は、配線およびビア層を形成する無機系絶縁膜の上層に金属酸化物膜を形成することを特徴とする。無機系絶縁層は、通常、銅拡散防止用絶縁膜であるプラズマCVD法で形成された窒化珪素または炭化珪素系膜上に上述の方法により成膜され、さらに金属酸化物膜を上述の方法により成膜を行い銅ダマシン形成用積層体構造とする（図1参照）。この銅ダマシン形成用積層体構造を形成する際に無機絶縁膜層を乾燥、部分硬化（Bステージ）した状態で金属酸化物膜層を塗布し、乾燥して部分硬化させ、無機系絶縁膜層と金属酸化物膜層とを同時に焼成硬化させることもできる。この方法は、配線工程全体の熱収支を下げることができる所以好ましい。この銅ダマシン形成用積層体構造は、フォトリソ、エッチング工程を経て、ダマシン溝または／およびビアホールを形成し、バリアメタルで溝または／およびビアホールを被覆し、さらに銅が配線溝、および／またはビアホールに埋め込め込まれる（図2参

照）。余分に積層された銅および絶縁層上層部に積層されたバリアメタルは、化学機械研磨法（CMP）により除去される。金属酸化膜層は、通常、誘電率が高く、さらに、導電体、半導体の性質を示すので絶縁層として好ましくない。したがって、バリアメタルの下層に位置する金属酸化物膜層もCMP工程で除去することが好ましい（図3参照）。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0026】合成例1（無機系絶縁膜用塗布液の調製）
25%アンモニア水溶液5g、超純水320gおよびエタノール600gの混合溶液中にメチルトリメトキシシラン15g（完全加水分解縮合物換算7.4g）とテトラエトキシシラン20g（完全加水分解縮合物換算5.8g）を加え60℃で3時間反応をさせたのち、マレイン酸を添加しpH=2.5とした。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル150gを加え、その後、減圧下で濃縮し、固体分含有量9%の組成物溶液を得た。この加水分解縮合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は、30万であった。ここで、重量平均分子量は、GPC法により測定しポリスチレン換算した。

【0027】合成例2（金属酸化物膜形成用塗布液の調製）

(1) テトラメトキシシラン106.4gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル298gに溶解させた後、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、マレイン酸2.1gを溶解させたイオン交換水50gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で4時間反応させた後、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールを含む溶液を90gエバボレーションで除去したのち、プロピレングリコールモノプロピルエーテル643gを加えて溶液(A)を得た。

(2) 溶液(A)に、(B)成分として、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート5gを加え0.2μm孔径のポリテトラフルオロエチレン（商品名：テフロン）製フィルターで汎過して金属酸化物膜形成用塗布液を得た。

合成例3

石英製セパラブルフラスコ中で、ペンタエトキシタンタル25.7gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル258gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度60℃に安定させた。次に、イオン交換水1.43gを含むプロピレングリコールモノエチルエーテル64.6gを30分間かけて溶液に添加し

た。その後、60℃で30分間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液から副生成物であるエタノールを含む溶液を268gエバボレーションで除去し、プロピレングリコールモノエチルエーテル93.3gを加えて希釈し、0.2μm孔径のポリテトラフルオロエチレン（商品名：テフロン）製フィルターで汎過して金属酸化物膜形成用塗布液を得た。

合成例4

石英製セパラブルフラスコ中で、テライソプロポキシチタン49.8gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル235gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度60℃に安定させた。次に、イオン交換水6.3gを含むプロピレングリコールモノエチルエーテル58.8gを30分間かけて溶液に添加した。その後、60℃で30分間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液から副生成物であるエタノールを含む溶液を210gエバボレーションで除去し、プロピレングリコールモノエチルエーテル175gを加えて希釈し、0.2μm孔径のポリテトラフルオロエチレン（商品名：テフロン）製フィルターで汎過して金属酸化物膜形成用塗布液を得た。

【0028】実施例1

シリコン基板上に400nmの窒化珪素膜を通常のプラズマCVD法により形成した基板上に、合成例1で製造した無機系絶縁膜用塗布液をスピンドルコート法により塗布し、大気中80℃で1分間、次いで窒素下200℃で1分間加熱した。この無機系絶縁膜の比誘電率は、2.3、密度は1.2g/cm³であった。ここで、この比誘電率、密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重量から算出した。さらに、合成例2で製造した金属酸化物膜形成用塗布液を塗布、大気中80℃で1分間、次いで大気中200℃で1分間加熱加熱した。さらに、真空下425℃で1時間加熱することにより膜厚500nmの無機系絶縁膜層と膜厚30nmの金属酸化物膜層からなる積層体構造を形成した。なお、この金属酸化物膜層の密度は1.6であった。ここで、この金属酸化物層の密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重量から算出した。さらに、PVD法によりバリアーメタル層であるTaN膜を100nm積層を行い、接着強度測定用積層体構造を形成した。この接着強度測定用積層体構造の破壊韧性を4ポイントベンディング法を用いて測定したところ、4J/m²という高い値を示した。破壊は、主に無機絶縁層の凝集破壊モードであった。一方、接着強度測定用積層体構造から金属酸化膜層を除いた構造の積層体の破壊韧性を4ポイントベンディング法を用いて測定したところ、その破壊韧性値は、1.5J/m²であり、破壊モードは、無機絶縁層とバリアーメタル層の界面であった。以上の実験結果により、金属酸化膜層が無機絶縁層とバリアーメタル層間の接着層として機能していることが証明された。また、

上記において合成例2で製造した金属酸化物膜形成用塗布液の代わりに合成例3または合成例4で製造した金属酸化物膜形成要塗布液を用いて接着強度測定用積層体構造を形成したところ、いずれの膜も金属酸化膜層が無機絶縁層とバリアーメタル層間の接着層として機能していた。

【0029】

【発明の効果】本発明においては、このような積層体の構成とすることで、銅拡散防止用絶縁層と配線層、ビア層に用いられる無機絶縁層間の力学特性のミスマッチを

解消し、ダマシン形成におけるC M P工程やヒートサイクル時に生じる剥離、亀裂発生などの問題点を完全することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるバリアメタル層および銅を積層する前の銅ダマシン形成用積層体構造の構成図である。

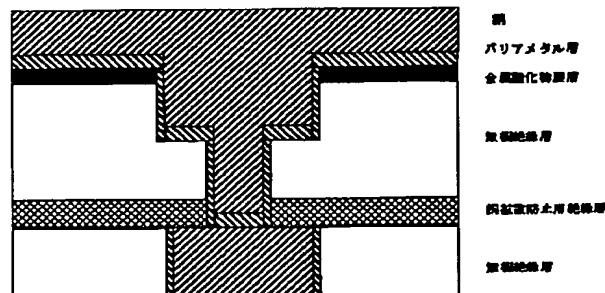
【図2】本発明におけるC M P前の銅ダマシン構造の一例を示す構成図である。

【図3】本発明におけるC M P後の銅ダマシン構造の一例を示す構成図である。

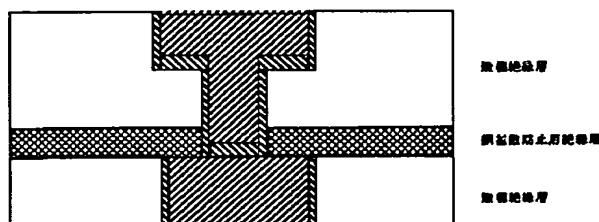
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 宮島 秀史

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

F ターム(参考) 5F033 HH11 JJ01 JJ11 KK11 MM01
MM02 MM12 MM13 NN06 NN07
QQ48 RR01 RR03 RR06 RR09
RR25 SS11 SS15 SS22 TT02
WW09 XX14 XX17
5F058 BA20 BD01 BD02 BD05 BF07
BF46 BH04 BJ02